Vous trouverez ci dessous une partie des plans pour les oraux de la session 2006-2007 de l'agreg' de chimie.

Ces plans ne sont absolument pas une certitude de réussite, et je décline toute responsabilité pour quoi que vous en fassiez. Mais vous pouvez en faire ce que vous voulez je les laisse “libre de droit”. Ils sont juste le travail de “reflexion” d'une personne pendant la préparation des oraux. Vous pouvez vous en servir pour trouver des références de livre, des idées d'experiences, d'intro ou de conclusion ou des idées de plans de leçons. Vous y trouverez aussi parfois les questions posées pendant l'année et pour les montages des commentaires sur les manip'. Vous pouvez en faire ce que vous voulez, les utiliser tel quels si ça vous chante, mais je vous conseille vivement de les retravailler.

Je n'ai pas tout relu après avoir passé mes oraux, il y a donc peut-être/surement des fautes de frappe et d'orthographe, de références biblio, et même des erreurs scientifiques. D'où le fait que je vous conseille de les retravailler. J'ai par contre complété certains plans avec les remarques que le jury avait fait, soit à moi soit à d'autres. La notation 𝕋 signifie transparent et 𝔼 signifie expérience. Pour les montages, le M signifie ce que j'avais décidé de montrer au jury.

Pour information, ce que j'ai le plus travaillé pendant la préparation des oraux sont dans l'ordre les LP, les MO, les MG, les LG puis les LO. Pour certaines LO (et quelques LG), je ne les ai absolument pas retravaillé ie vous trouverez les mêmes plans dans les cahiers de correction. Donc encore une fois, à utiliser avec précaution.

Bon courage

Nio

LG1 – La liaison chimique à l'état solide : nature et évolution dans la classification périodique. (on se limitera aux corps simples et aux corps composés de deux éléments). (L)

Biblio : OCP 16 & 51 / Shriver-Atkins / Smart / Hprépa PC-PC*, Matériaux, JCE2001 p387 / Bottin-Mallet / Marucco / Casalot / Mingos / Cox / Burdett
Pré-requis : Forces intermoléculaires / cristallographie / théorie des OM / cycles thermodynamiques

Intro

Etat solide => matière condensée (tableau du Hprépa) : ≠ modèles pour expliquer les ≠ propriétés

I°) Corps simples à l'état solide

1°) Cristal métallique

Al : conducteur, résistant, malléable, coordinence élevée, structure compacte. X faible donc cède ses e- de valence : mer d'e- qui est un empilement de cations, e- est comme une onde plane. Théorie des bandes (analogie avec OM, H_n [la plus antiliante des liantes=la plus liante des antiliantes]...), explication de la conductivité. Al conducteur car BV partiellement remplie. Extensions aux autres métaux. Tf : liaison forte

2°) Cristal moléculaire OCP p31

I_2 : structure, propriétés : cohésion par liaison de VdW [laquelle], courte portée. Propriétés du solide reflètent celle de la molécule : $I_{2solide}$ a même couleur que $I_{2solution}$. Glace tient par LH. Pour I2 on reprend H_∞, mais on rapproche 2 à 2 les H : on passe à 2 bandes séparées

3°) Cristal covalent

$C_{diamant}$: propriétés [dépendent de la variété allotropique donc de l'agencement], rappels sur la structure ; valence : on peut faire C_n mais pas Cl_n. Interprétation orbitalaire (Smart) : 2 bandes sp [une σ, une σ*]. Gap => isolant, 8 e- dans σ : 4 liaisons covalentes, le max : liaison très forte. Existent si élement suffisement électronégatif, sinon donne son e- => métallique

4°) Evolution dans la classification Smart p135

a) colonne 14 : C→Si→Ge→Sn→Pb : évolution isolant→semi-cond.→conducteur. Interprétation orbitalaire, évolution du gap : dans Pb, plus de mélange sp : pas de gap, donc métallique. Dopage
b) colonne 17 : plus on descend plus c'est covalent (OCP) : comparaison VdW/interaction covalente
c) 3ème période : Na, Mg, Al : TF augmente vers la droite car on augmente le nombre d'e- : mis en jeu de liaison plus forte. Schéma de la classification

II°) Solides composés de 2 élements

1°) Δχ proche de 0

Proche de l'étude précédente : χ faible => métallique (alliage), χ élevée => covalent ou VdW (Si-C, semi-conducteur, Smart)

2°) Le solide ionique

NaCl : propriétés, structure ; formellement, Na^+ et Cl^- : liaison électrostatique, modèle ionique, constante de Madelung (Shriver-Atkins), cycle de Born-Haber. Cristaux réels : comparaison des ΔH° calculés et experimentaux (Shriver-Atkins), prévision de la coordinence (Smart), caractère partiellement covalent, influence de la polarisabilité. $\%_{ionicité}$

3°) Cas des fluorures, oxydes (si le temps) OCP p59

Ccl

Retour sur classification, triangle de Van Arkel-Ketlar, seulement un modèle et que solide parfait

LG2 – Du cristal parfait au cristal réel. Exemple de la non stoechiométrie de FeO. (L)

Biblio : Desanges PC (PUF) / Smart & Moore / Casalot / Marucco / Tout-en-un PC / BUP658 p173
Pré-requis : cristal parfait / thermodynamique de base / diagrammes binaires

Intro

Définition de l'état solide, du cristal parfait (n'est qu'un modèle) ; dans ce cours, passage du modèle au réel ; comparaison GP/gaz réels ; pas de cristaux liquides

I°) Etudes des défauts dans le cristal réel

1°) Défauts intrinsèques ponctuels

Sont des irrégularités du réseau ; pas d'apport extérieur d'élements. Notation de Kroger-Virk
a) Schottky : définition, équation de K-V, cas des cristaux ioniques, favorisé si $R_-=R_+$
b) anti-Schottky : définition, exemple, on le rencontre pour cations car anions sont plus gros
c) Frenkel : définition, exemple

2°) Nécessité thermodynamique de l'existence des défauts

Desanges

3°) Autres types de défauts

a) centre coloré : piégage d'un électron dans un site octa (impuretés) ; +/- non stoechiométrie
b) défauts non ponctuels

II°) Etude de composés non stoechiométriques

1°) Définition

Expérimentalement, pour une analyse élementaire pas 1:1. Solution solide lacunaire, solution solide d'insertion, solution solide de substitution. Différences entre composés stoechiométrique et non stoechiométrique : on conserve l'électroneutralité

2°) Cristal parfait de FeO

Description de la structure, diagramme avec position où on le trouve ; $\rho_{théorique}$ et $\rho_{expérimental}$

3°) Cristal réel de FeO

Diagramme binaire avec O/Fe en abscisse ; dans FeO, jusqu'à 3 défauts pour 1000
a) structure : lacune en fer, excès d'oxygène ou substitution ? On calcule valeurs théoriques et on regarde la plus proche de la réalité
b) comment rendre compte de l'électroneutralité : sur 3 Fe^{2+}, 1 migre, 2 deviennent Fe^{3+} ; la non stoechiométrie est structurée
c) aspect thermodynamique : écriture du K°, lien avec P_{O2} ; domaine de composition (bien définir la concentration)

4°) Propriétés des cristaux réels

Propriétés conductives (cristal parfait ionique ne peut pas conduire)...

Ccl

Permet de rendre compte de nombreuses choses telles que structure ou propriétés mécaniques mais a ses limites. Autres défauts seront vus plus tard

Commentaires

II°)4°) peut sauter ou devenir un III°)

LG3 – Définitions élémentaires sur la structure cristalline : réseaux, nœuds, motifs et mailles. Assemblages compacts de sphères identiques : arrangement hexagonal compact et arrangement cubique compact. Coordinence et compacité. (PC2)

Biblio : Chimie PC-PC* Tec & Doc / J'intègre Chimie PCSI / HPrépa, *Chimie des matériaux inorganiques* / L'indispensable en état solide
Pré-requis :

Intro

Différents types de solides (cristallin/amorphe) ; historique de la cristallographie. Pour le carbone, selon la structure, les propriétés changent. Pourquoi les étudier ?

I°) L'état cristallin

1°) Le modèle

Solide parfait, idem à GP ; état d'ordre max ; arrangement périodique

2°) Description d'un cristal

Partir d'un cristal et retrouver les définitions : motif/noeud/réseau/maille ; réseau=maille+noeud et structure cristalline=réseau+motif

3°) Systèmes cristallins

Présentation des 7 ; évoquer les modes et existence d'un nombre limité de réseaux (Bravais)

II°) Les cristaux métalliques

Facile à décrire car noeuds=atomes ; atomes=sphères dures

1°) Empilements compacts de sphères identiques

Définition de structure compacte, hc/cfc

2°) Caractéristiques d'un assemblage de sphères

Population, coordinence, masse volumique, compacité (le faire sur l'exemple du cfc et les citer pour hc et cc)

Ccl

Il reste de l'espace libre : on peut en faire quelque chose (octaédrique, tétraédrique) ; autres cristaux ; RX ; solide réel a défauts

Commentaires

Etre trés pédestre, et partir d'un exemple pour retrouver les définitions

LG4 – Méthode Hückel simple ; applications (réactivité des molécules organiques exclue). (L)

Biblio : Rivail / Lissillour / NTA vert, *Orbitales frontières* / NTA blanc, *Introduction à la chimie moléculaire* / Jean-Volatron, *Structure électronique des molécules*
Pré-requis : notion d'OM

Intro

Lewis dit qu'il n'y a pas de barrière de rotation entre le cis et le trans butadiène alors qu'il en existe une

I°) Présentation de la méthode de Hückel simple

1°) Cadre de l'étude

But : trouver énergies et formes des OM. Orbitales considérées. Approximations : Born-Oppenheimer, approximation de champ moyen (hamiltonien électronique total devient une somme d'opérateur mono-électronique : impose que la fonction propre soit un produit de fonction monoélectronique), LCAO

2°) Déterminant séculaire de l'éthylène

a) construction complète
b) résolution

3°) Signification des paramètres

Parler de O à 1 ou 2 électrons

4°) Mode d'emploi pour des molécules plus complexes

II°) Applications

1°) Energie

Stabilisation du butadiène ; ΔE=f(nombre e- π) en graphe, et β=f(n) : parler de l'UV ; montrer que β dépend du système ; déterminant du benzène : règle de Hückel, formule de Coulson ; énergie de résonance. Couleurs

2°) Charges

CO, modification par la présence d'hétéroatomes ; azulène : fort moment dipolaire

3°) Indice de liaison

Ethylène fondamental et excité ; vision

Ccl

Méthode trés simple d'emploi qui explique beaucoup de choses. Mais problème : stabilisation et déstabilisation ont mêmes valeurs : ethylène fondamental et excité ont même énergie : limitation du au recouvrement nul : Hückel étendue

Commentaires

S_{ab}<<1, de l'ordre de 0,2 ; β toujours <0, et tient compte de l'environnement de la molécule, mais spécifique d'une molécule. Hückel permet de faire du quantitatif, c'est sa valeur ajoutée
Dans NTA, tableau atome/α/β : le remanier en faisant apparaître les EN et classer par EN croissant

LG5 – Forces intermoléculaires. (L)

Biblio : HPrépa PCSI, Chimie 2 / Atkins / Gerschel / Rivail / Cabane & Hénon / *Indispensable en liaison chimique* / Huheey / Paul Arnaud / Mesplède, *Précis de chimie* / (Gillespie)
Pré-requis :

Intro

Molécules et pas ions. Intéractions plus faibles que liaisons covalentes (ordres de grandeur). Différences forces/potentiels

I°) Existence des forces intermoléculaires

1°) Les états de la matière

3 principales phases, différences, modèle du GP

2°) Les gaz réels

Limites du GP. Gaz se liquéfie donc molécules s'attirent ; ne peuvent pas non plus s'interpénètrer : équation du gaz de Van der Waals, Viriel

3°) Forces intermoléculaires Cabane & Hénon

Exemple : différences de liquéfaction, solidification, densité de l'eau, propriétés de gaz

II°) Forces intermoléculaires de Van der Waals et associées

1°) Van der Waals HPrépa, Atkins

a) Keesom : entre 2 dipôles permanents ; E_K avant et après moyenne
b) Debye : entre dipôle permanent et dipôle induit : notion de polarisabilité, E_D
c) London : entre 2 dipôles induits instantanés : origine quantique, E_L (Atkins-Friedman p382) ; la plus forte des 3
d) Van der Waals : existent dans tous les composés ; ne sont en $1/r^6$ qu'après moyenne (Gerschel). Conséquences de VdW. Mais matière ne s'effondre pas

2°) Forces répulsives

Même type que covalent mais de signe opposé ; du à Pauli et non interpénétration des nuages ; trés courte portée ($1/r^{12}$ trés utilisé car $(1/r^6)^2$ donc pratique en simulation mais $\exp(-r^n)$ est mieux ; trés intense. Courte portée (n'apparaissent qu'à haute pression) mais les attractives sont à longue portée

3°) Bilans des forces faibles

Potentiel de Lennard-Jones

III°) Intéractions particulières

1°) Liaisons hydrogènes HPrépa, Rivail

Mise en évidence, caractéristiques (essentiellement électrostatique), applications : forme des molécules biologiques, T_{eb} et T_{fus}, glace flotte, densité maximum de l'eau à 4°C, mobilités de H_3O^+ et HO^-...

2°) Intéraction hydrophobe Gerschel

Intense devant les autres, longue portée, bilan thermodynamique favorable par entropie

3°) Transfert de charge Gerschel, Rivail

Ccl

Résumé : origine/intensité/portée/expression. Ions

Commentaires

Distinguer origines classiques et quantiques des forces. Citer ordres de grandeur et comparer à k_BT. Utlisation des forces pour catalyse asymétrique, influence de solvatation qui favorise un ET plutot qu'un autre donc une réaction (compétition S_N/E, CTP)

LG6 – Les oxydes métalliques. Propriétés physiques et chimiques. (L)

Biblio : Smart & Moore / Perrin, *Chimie industrielle* / BUP861 p177 / HPrépa, *Chimie des matériaux inorganiques* / Shriver-Atkins / Marucco / Bernard & Busnot
Pré-requis : diagrammes d'Ellingham / cristaux

Intro

Définition d'un oxyde, origine du nom

I°) Pourquoi étudier les oxydes

1°) L'Oxygène Shriver-Atkins p398

Abondance ; état triplet, diradical réactif ; X(O), O_2^{2-}, O_2^{-}, O^{2-} ; stabilité des oxydes ([Ne])

2°) Les métaux

Abondance, propriétés réductrices, cas particuliers ; pourquoi sous forme d'oxydes

3°) Les oxydes BUP861 p177

Description : RX, description de structures ; abondance. Diagramme E-pH. Exemples (aluminosilicates)

II°) Propriétés chimiques et structurales

1°) Propriétés oxydoréductrices

Diagrammes d'Ellingham, réduction sèche (rôle des orbitales d d'orientation variable est essentiel)

2°) Propriétés acidobasiques

Acide, basique ou amphotère. Evolution dans la 1ère ligne. Influence du DO. Lien avec la surface

3°) Catalytiques

Zéolithes (Smart & Moore, Perrin p219/225). Supports de catalyseur (alumine)

III°) Propriétés électriques et magnétiques

1°) Constatation

Piézoélectricité ($BaTiO_3$), supraconductivité ($YBa_2Cu_3O_7$), semi-conductivité, conductivité, diélectriques, magnétiques (CrO_2 pour cassettes)

2°) Propriétés électriques BUP861 p177, Smart & Moore

Explication par défauts/non stoechiométrie

3°) Propriétés magnétiques

Différents magnétismes. Ordres de grandeur des X. Domaines de Weiss. Pour ferromagnétisme : électrons sont localisés et ne s'engagent pas dans les liaisons chimiques

4°) Propriétés mécaniques/optiques (?)

Ccl

Utilisés depuis longtemps : TiO_2 comme pigment dans peintures. Applications (informatique, optique), spinelles

LG7 – Le silicium ; élaboration, purification ; propriétés semi-conductrices. (L)

Biblio : Coc (pour jonction P/N) / Tout-en-un PC2 / Greenwood / Smart & Moore (pour P/N) / BUP744 / Mesplède, *Précis de chimie* (juste la fin) / Kittel (chiffres) / (Atkins, Colombe, Marucco)
Pré-requis : diagrammes d'Ellingham / cristallographie / diagrammes binaires / diagrammes de bandes d'un métal et d'un isolant

Intro

Elément trés abondant. Homme s'en sert depuis préhistoire avec le silex. 1ère isolation en 1823. On s'intéressera que au silicium pur et pas à ses différents produits

I°) Présentation du silicium

1°) Abondance

Abondance dans la croute terrestre, sous forme de SiO_2, Si y est tétraédrique

2°) Propriétés atomiques du Si

Colonne 14, configuration électronique, 4 e- de valence : 4 liaisons covalentes possibles. Ressemble à C. Si a tendance à faire des liaisons simples (diagramme d'OM)

3°) Le silicium cristallin

Structure. Paramètres a, d_{Si-Si}, TF ; moins compacte que le diamant donc pas aussi dur [carbure de silicium]

4°) Utilisation

Industrie électronique. Nécessité de pureté et de monocristal : défi technologique

II°) Elaboration et purification du silicium [wafer : caché, UV : là où pas caché : polymérise, on lave chimiquement : fait circuit imprimé]

1°) Obtention de silicium de qualité métallurgique

Il faut passer de SiO_2 à Si ; creuset, électrode en C : Ellingham. Qualité métallurgique (97%) : suffisant pour alliages

2°) Obtention de silicium de qualité électronique [TF des silanes est plus faible que TF de Si]

$Si+3HCl \rightarrow HSiCl_3+H_2$: chlorosilane qu'on purifie par distillation fractionnée, puis retransformé en Si dans un réacteur CVD : dépôt de Si sur la résistance : qualité électronique mais polycristal

3°) Obtention de Si monocristallin [méthodes utilisées différements et pas à la suite]

a) méthode de Czochralski : un germe de Si qui trempe dans un bain de silicium fondu : les 2 tournes en sens inverse : barreau de monocristal d'environ 2m
b) méthode de la zone flottante : un germe en contact avec un polycristal : on fond la zone de contact et on descend : recristallise en monocristal et impuretés restent dans la zone flottante ; diagramme binaire (on fait descendre la zone flottante plusieurs fois de suite) (idem extraction)

III°) Semi-conductivité du silicium

1°) Semi-conductivité de Si pur

Rappels sur les bandes de métal/isolant. Diagramme de bande de Si ≈ diamant, plus faible gap : σ croît avec T. $\sigma=\sigma_{\text{porteurs de charge +}}+\sigma_{\text{porteurs de charge -}}=n\mu_n e+p\mu_p e$, [n=p pour Si pur] : conductivité modulable

2°) Semi-conductivité du Si dopé [0,04eV : un peu de nature de l'élément dopant, beaucoup du réseau cristallin]

a) dopage de type n : P ou As : explication, nouveau diagramme de bande (≈ hydrogénoïde), n>>p
b) dopage de type p : porteurs positifs, nouveau diagramme ; on peut contrôler impuretés [II°)3°)a)]

3°) Jonction PN [charge + d'un côté, - de l'autre : champ électrique]

Zoom sur la jonction, pourquoi diode est passante ou bloquante

4°) Effet photovoltaïque

Sous l'effet d'un rayonnement on peut créer un courant, rendement

Ccl

Si pur a propriétés essentiels pour notre vie, mais production et purification délicate

LG8 – Atomes polyélectroniques : Spin de l'électron ; nombres quantiques de spin s et m_s. Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental : principe de Pauli, règle de Klechkowski et règle de Hund. Facteurs d'écran (règles de Slater) ; énergie et rayon des orbitales de Slater. (L)

Biblio : Lissillour / HPrépa / Atkins-Friedman / Rivail / Casalot / (Jean-)Volatron (1) / Leforestier
Pré-requis : modèle quantique de l'hydrogène et des hydrogénoïdes

Intro

Pour H, résolution exacte ; là problème à 3 corps ou plus : pas de résolution analytique

I°) De l'atome polyélectronique à l'atome monoélectronique

1°) Rappels sur les hydrogénoïdes

Orbitales atomiques : n/l/m, expression pour quelques unes, énergie dépend de n et l

2°) Approximation de Born-Oppenheimer [justifier les approximations]

Ecriture du hamiltonien total, simplification

3°) Approximation de champ moyen

Notion d'écran (explication), hamiltonien approché, approximation orbitalaire : $\Psi=\Pi\phi$, électrons indépendants. De 1 problème à N+1 corps à N problèmes à 1 corps

II°) Spin de l'électron

1°) Mise en évidence expérimentale [permet pas de voir la quantification du module de spin : que la quantification de la projection sur l'axe z]

Stern & Gerlach : être clair et pédestre. Lien spin/moment magnétique

2°) Nombres quantiques s et m_s

Quantification du spin, spin de l'électron

3°) Spin-orbitale – Principe de Pauli

Description d'un électron requiert {orbitale+spin} : 4 nombres quantiques. Principe de Pauli

III°) Configurations électroniques

1°) Définition

Définition. Notion d'état fondamental et excité

2°) Règle de Klechkowski

Règle et exceptions (retour sur Ag ↔ e- pour Stern & Gerlach). Ions, e- de coeur et de valence

3°) Règle de Hund

Enoncé, magnétisme (lié à répulsion électrostatique)

IV°) Le modèle de Slater

1°) Règles de Slater

Règles, calcul de Z*, non auto-écrantage des électrons (le n* qu'on rencontre parfois est du au fait que la fonction radiale une proba non nulle d'être proche du noyau, l'écrantage est donc moins grand que prévu par les règles)

2°) Rayon des orbitales

Définition, calcul, comparaison à d'autres orbitales (en MQ, $<\Psi|r|\Psi>$)

3°) Energies des orbitales

Energies (dépend que de n, contraire à Klechk.) et énergies d'ionisation. Valeurs réelles et calculées

Ccl

Limites du modèle et ouverture à d'autres (Hartree : approximation orbitalaire sans champ moyen)

LG9 – Classification périodique des éléments à partir du modèle quantique de l'atome. Evolution de quelques propriétés atomiques (L)

Biblio : Jean-Volatron 1 / Shriver-Atkins / Miessler-Tarr / HPrépa PCSI 1 / Mc Quarrie
Pré-requis : atomes hydrogénoïdes / polyélectroniques

Intro

Historique de la classification : avant par masse atomique croissante (maintenant par numéro atomique) et périodicité introduite par l'analogie des propriétés (maintenant par l'analogie de la couche de valence)

I°) Construction de la classification périodique

1°) Orbitales atomiques et répartition des électrons

Rappels : fonctions angulaires et radiales, régles de Pauli et Klechkowski, diagramme de Klechkowski (Jean-Volatron)

2°) Construction de la classification

Le faire au tableau en suivant le diagramme précédent, en colonne les mêmes configurations électroniques de valence, blocs

3°) La classification périodique

En commenter une sur transparent. U est l'élement naturel le plus lourd

4°) Exceptions

Cr, Cu : expliquer avec cases ou niveaux montrant les e- avec leur spin : $E_{\text{échange}}$; niveaux proches

II°) Evolution des propriétés atomiques

1°) Rappel : modèle hydrogénoïde

Règles de Slater, charge effective (Jean-Volatron p58 qu'on complète par EDT, Ln), rayon, énergie

2°) Evolution du rayon

Evolution dans une ligne (Z*) et dans une colonne (n), discontinuité : Jean-Volatron p60. Rayon atomique, covalent, métallique (Shriver-Atkins p24)

3°) Evolution de l'énergie

a) énergie des orbitales de valence : séparation ns-np : valeurs (Jean-Volatron) et courbe (Rivail)
b) potentiel d'ionisation (Miessler-Tarr p41)
c) électroaffinité

4°) Electronégativité

Expressions (Shriver-Atkins p31)

Ccl

Relation entre position et propriétés chimiques : caractère oxydant et réducteur (au DO 0), DO, acido-basicité des oxydes

Commentaires

On détermine la configuration électronique d'un élément par spectroscopie et magnétisme (dur pour grand Z car niveaux serrés). Orbitales g, h... se rencontrent dans les états excités. Z* est constant dans une colonne à partir de la $4^{\text{ème}}$ ligne. Effets relativistes apparaîssent pour les éléments les plus lourds. Pas d'analogie à la règle de Koopmans pour l'affinité car ajouter un électrons modifie trop les interactions électrons-électrons
Contraction : le rayon varie peu entre les éléments et ceux placés juste au dessus : l'orbitale 4p (pour Ga à Kr) ou 5d (pour la contraction des lanthanides, Hf à Hg) pénètrent assez prés du noyau et ressent une charge plus grande ; les 3d (Ga à Kr) et 4f (Hf à Hg) sont dites diffuses et les électrons écrantent alors mal le noyau. Existe aussi pour le Sc et est prévisible par Z*.

LG10 – Description des molécules diatomiques homonucléaires :
→ Principe de construction des orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques de même symétrie ; notion de recouvrement de deux OA.
→ Commentaire du diagramme des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période. (PCSI option PC)

Biblio : Jean-Volatron 1 / Hollas / Atkins / HPrépa / Miessler-Tarr
Pre-requis : théorie de Lewis / atomes hydrogénoïdes, polyélectroniques

Intro

Schéma de Lewis de O_2 ne rend pas compte des propriétés paramagnétiques ; longueur de la liaison O=O comparée à la peroxo (O-O)

I°) Théorie des orbitales moléculaires

1°) Position du problème

Equation de Schrödinger insoluble : on cherche des fonctions approchées

2°) Approximations

a) Born-Oppenheimer : on sépare noyaux et électrons, mais mouvement des noyaux responsible de vibration et rotation ; problème : il y a trop d'électrons
b) approximation orbitalaire : on sépare les coordonnées électroniques (on fait de même pour le hamiltonien) ; problème : comment trouver les ϕ ?
c) LCAO : on se sert de ce qu'on connaît, à savoir les OA ; est une approximation si la base est finie

3°) Principe d'obtention des OM

Jean-Volatron p75 : forme des OM, liant/antiliant, niveaux d'énergies, diagramme d'OM. Surface nodale. L'intéraction entre 2 OA dépend du recouvrement

II°) Applications

1°) Molécules diatomiques homonucléaires de la 1ère période

Règles de Klechkowski, Pauli, Hund restent valables ; remplissage électronique : diagrammes de H_2^+, H_2, H_2^-, He_2 qu'on remplit. Indice de liaison (à relier aux caractéristiques de la liaison)

2°) Molécules diatomiques homonucléaires de la 2ème période

On a ici des OA 1s, 2s, 2p : lesquels interagissent ? Diagrammes de O_2 et de N_2 (inversion de l'ordre des niveaux dans un cas et dans l'autre non). Forme des OM. Longeur, énergies, indice de liaison des X_2

3°) Mise en évidence expérimentale

ESCA (ou UPS)

Ccl

Magnétisme de O_2

Commentaires

Pour les 3 approximations, les expliquer, dire pourquoi elle sont nécessaires et ce qu'on obtient après. Dans le premier diagramme tracé, faire apparaître les électrons de coeur.

LG11 – Applications de la théorie des orbitales moléculaires à l'étude de la structure électronique, des propriétés physiques et de la réactivité de quelques molécules diatomiques. (L)

Biblio : Rivail / Hollas / Miessler-Tarr
Pre-requis : théorie de Lewis / atomes hydrogénoïdes, polyélectroniques

Intro

Schéma de Lewis de O_2 ne rend pas compte des propriétés paramagnétiques ; longueur de la liaison O=O comparée à la peroxo (O-O). Molécules diatomiques importantes car étude aisée (d'où comparaison théorie/expérience pour pouvoir après extrapoler) et car molécules importantes

I°) Théorie des OM et structure électronique

1°) Rappels

Position du problèmes ; approximations de Born-Oppenheimer, approximation orbitalaire, LCAO ; on peut calculer expression et énergie des OM

2°) Structure électronique Miessler-Tarr p131

a) molécules homonucléaires : recouvrement et intéraction pour ns/np ; exemple de O_2 : stabilisation/déstabilisation, notation g/u, remplissage (Pauli, Hund) : configuration électronique, indice de liaison ; cas de N_2 : ΔE(2s/2p) plus faible, $2\sigma_g$ au-dessus de π_u
b) molécules hétéronucléaires : LiH (pas u et g car pas symétrique), HF
Mais pourquoi connaître OM ?

II°) Propriétés physiques

1°) Longueur, force de liaisons et indices de liaison

Tableau n/R_e/D pour différentes A_2 et quelques liaisons : pourquoi Be_2 n'existe pas

2°) Propriétés magnétiques

Paramagnétisme/diamagnétisme : avec B_2, étude du magnétisme permet de savoir s'il y a des interactions $2s/2p_z$ ou pas

3°) Propriétés électrostatiques

a) charges Rivail p117
b) moment dipolaire Rivail p122

4°) Propriétés spectroscopiques

Miessler-Tarr p132

III°) Réactivité

1°) Due à la forme des OM

Liaison σ pour HO^- / σ et π pour CO. CO et CN^- souvent liés par C car la σ et la π^* y ont un plus gros coefficient. HCl sur butadiène : réaction sur les carbones terminaux

2°) Acidité au sens de Lewis

Couleurs des halogènes modifiées selon le solvant Miessler-Tarr p211

3°) Systèmes donneurs/accepteurs

CO est π donneur et π^* accepteur : se fixe sur Fe haut-spin de hémoglobine : Spessard p61-65. Diminution de la force de la liaison : permet hydrogénation d'alcènes catalysés par métaux de transition : Spessard p129

Ccl

Explique beaucoup de faits expérimentaux ; plusieurs prix nobel, certains récents (1998)

[Parler souvent de recouvrement. Evoquer UPS, XPS. Si on compare molécules, le faire ssi elles sont isoélectroniques comme CO et N2 par exemple]

LG12 – Théorie du champ cristallin, applications. (L)

Biblio : Casalot / Tec & Doc / Huheey / Smart & Moore / Rivail
Pré-requis : OA / OM / chimie des solutions / cristallographie (structure spinelle)

Intro

Propriétés physico-chimiques des molécules sont dues aux électrons (réactivité, liaison, couleur, magnétisme, conduction...) il faut donc être capable de les décrire : ici, une première théorie simple

I°) Présentation des complexes

1°) Elements de transition

Définition, exemples : Fe, Cu, Zn ; on se restreint aux métaux d

2°) Géométrie des complexes

Octa, tétra, plan carré ; exemples

II°) Théorie du champ cristallin

1°) Présentation du modèle

Historique, orbitales d, peu de MQ surtout électrostatique ie pas de mise en commun des électrons

2°) Levée de dégénerescence

Ion libre → 12 e- en champ sphérique → levée en t_{2g}/e_g, barycentre conservé ; le système a l'air de préférer l'ion libre au complexe : on ne regarde pas toutes les autres orbitales qui stabilisent

3°) Configuration électronique

Règle de stabilité / principe de Pauli / règle de Hund ; cas champ fort / champ faible, exemples

4°) Energie de Stabilisation du Champ Cristallin

ESCC = $E_{octaédrique}-E_{sphérique}$; ex de $Fe(CN)_6^{3-}$: en BS et HS ; notion de ligand à champ fort

5°) Paramètres influençant Δ_O

Le métal (DO, charge, exemples) ; les ligands (série spectrochimique)

6°) Géométrie tétraédrique

Ligands pointent hors axes, valeur de Δ_t : faible, on est toujours en champ faible

III°) Applications

1°) Couleurs des complexes

Ion métallique dans de l'eau : coloré ; $Ti(H_2O)_6^{3+}$; $\Delta S=0$: Mn^{2+}, d^5 ds eau: pas de transition possible

2°) Magnétisme Huheey

Exemples de composés diamagnétiques ou paramagnétiques, explications ; formule du spin seul

3°) Effet Jahn-Teller

Octaèdre déformé, valeur de la longueur des liaisons ; orbitales pointant vers axe z voient moins les ligands ; molécule non linéaire avec état électronique dégéné va se déformer pour abaisser son E

4°) Stabilité des spinelles Casalot / Huheey / Shriver-Atkins

AB_2O_4, A bivalent (A^{2+}), B trivalent (B^{3+}) : description des directes ou inverses ; ESCC

Ccl

Beaucoup d'explications avec théorie simple, mais nombreuses approximations et n'explique pas la série spectrochimique/réactivité/règle des 18 électrons/transfert de charge. De plus MnO_4^- violet intense alors que c'est un d^0 : transfert de charge, électrons des orbitales montent

[P a une contribution électrostatique (répulsion coulombienne) et une quantique (appariement fait perdre l'énergie d'échange) ; sur une colonne P diminue car orbitales + diffuses donc moins de répulsion. ΔO augmente en descendant une colonne car le maximum de densité électronique est plus près des ligands pour une 4d que pour une 3d. Sur une ligne, Z* augmente, la 3d est donc contractée et rmax se rapproche du noyau : le ligand se fait moins sentir, ΔO diminue (comme Z* augmente, les ligands se rapprochent aussi mais l'effet est moindre). Quand la charge augmente ΔO augmente car le ligand est plus attiré (l'OA d se contracte aussi mais le rapprochement du ligand l'emporte). Pour les lanthanides, l'éclatement est négligeable (les 4f sont trés contractées), mais il est présent pour les actinides où les 5f participent à la liaison métal-ligand]

LG13 – Nature de la liaison métal-ligand ; Influence sur les propriétés chimiques du métal et du ligand.(L)

Biblio : Astruc / Huheey / Shriver-Atkins / Yves Jean / Sarrazin / BioVeto 2
Pré-requis : oxydoréduction / formalisme de Green, champ cristallin, diagramme d'OM / S_EA, S_N

Intro

Liaison M-L ou liaison de coordination est covalente. Peut être regardé d'un point de vue électrostatique : champ cristallin ou diagramme d'OM (schéma avec 6 OM L, 3 OM NL, 6 OM AL)

I°) Influence sur les propriétés chimiques du métal

1°) Propriétés redox

a) stabilité de DO : NH_3 stabilise Cu(I)
b) potentiel standard apparent : pour couple Ag^+/Ag, la complexation par NH_3 augmente le pouvoir réducteur de Ag (comparer avec Cu^+/Cu) ; Fe^{3+}/Fe^{2+} : les 2 peuvent être complexés par CN^-

2°) Etats de spin

a) influence des interactions π du ligand avec M : π-donneurs, π-accepteurs
b) application : transport de O_2 par la myoglobine : passage d'un complexe HS à BS : change diamètre de l'ion fer

3°) Solubilité

Diagramme E/pH du zinc : dihydroxyde insoluble, tétrahydroxyde soluble

II°) Influence sur les propriétés chimiques du ligand

1°) Propriétés acido-basiques

Quand H_2O complexé à M, on augmente le caractère acide du proton : $Cr(H_2O)_6^{3+} + H_2O = Cr(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_3O^+$: pKa=4 : l'eau ligand a un caractère acide plus marqué que l'eau solvant. Plus la charge augmente plus l'acidité est marquée : $Pt^{4+}(2)<Cr^{3+}(4)<Fe^{2+}(7)<Li^+(14)$

2°) Influence sur la réactivité du ligand

a) affaiblissement de liaisons de ligands : exemple avec ligand C=O ; cata hétérogène de Fischer-Tropsch ($Cp(CO)_3Fe$ par $NaBH_4$)
b) S_N et S_E sur ligands aromatiques : va beaucoup plus vite sur le ferrocène que sur le benzène : ferrocène + H_2SO_4 et ferrocène + aminométhane
c) protection et stabilisation de fragment : eugénol protégé par $Cp(CO)_2Fe$

Ccl

Non exhaustif : effet trans

Commentaires

Il faut expliquer ce qu'est la liaison M-L et le plus possible re-orienter vers la nature de la liaison. Faire des schémas avec délocalisation des électrons par exemple

LG14 – Les éléments de transition : structure électronique et principales caractéristiques physiques et chimiques illustrées par quelques exemples. (L)

Biblio : Shriver-Atkins / Mingos / OCP 71 / Astruc / OCP 73 & 76 / Greenwood
Pré-requis : atomistique / cristallo / oxydoréduction, diag. de Frost, E-pH / elt s, p / champ cristallin

Intro

Chimie des éléments dépend beaucoup de la colonne ; pour bloc d et f, peu d'évolution verticale et horizontale d'où la notion de bloc. Pas le bloc f ici

I°) Structure électronique des EDT

1°) Définition

Définition, pas le Zn. Exemple d'éléments et de leur utilisation. On regardera OA nd et nf : hautes en énergie et diffuses : proches de (n+1)s et np

2°) Structure électronique

Classification avec structure fondamental (bleu régulière, rouge irrégulière) : +/- autant de chaque. E=f(nbre de groupe) (Mingos) (4s arrachés avant 3d), densité radiale (3d plus contractés et ont plus d'e-). Ni, Pd, Pt ont structures ≠ mais mêmes propriétés : on parle de configuration d^n

3°) Evolution des propriétés atomiques du bloc d

a) charge effective : évolution de Z* sur la 4ème ligne, comparaison avec s et p
b) rayon atomique : avec intéraction coulombienne : Z* augmente => r_{at} diminue mais lentement
c) énergie de ionisation : 1ère, $n^{ème}$; on s'attend à ce que EI augmente de G vers D (Mingos, Atkins)
d) électronégativité : tableau avec valeurs : $\Delta\chi$(C/O)=1 (2 colonnes), $\Delta\chi$(Sc/Cu)=0,55 (9 colonnes)

II°) Propriétés d'oxydoréductions des EDT du bloc d

1°) Présentation de différents DO

Courbe des DO possibles selon l'élément (Mingos) ; 2 tendances en compétition, DO max au milieu

2°) Potentiels d'oxydoréduction

Diagramme de Frost de quelques EDT 3d : NE° en fonction de N ; NE° $\propto$ $-\Delta_rG/F$ (Shriver-Atkins)

3°) Stabilité dans l'eau des degrés intermédiaires de la série 3d

Diagrammes E-pH de Fe et Mn dans l'eau (Shriver-Atkins), mais on a besoin de ces métaux purs

4°) Le degré 0 des EDT

a) obtention et abondance : à partir d'oxydes comme pour les autres métaux ; abondance
b) structure cristalline : système compact : valence + élevé pour bloc d que s et p ; colonnes 5,6,8 font exceptions ; répulsion interélectronique => structure cristalline pseudo-compact ; ρ=f(élément)
c) conduction électronique et thermique : EN faible : mer d'e-, explications par chimie orbitalaire
d) TF, $E_{atomisation}$

III°) Complexes des métaux de transition

1°) Le champ cristallin

a) spectroscopie : différentes couleurs pour différents complexes, évolution de la couleur, ΔS=0
b) magnétisme des complexes

2°) Equivalent d'hydrures

Du à la différence d'électronégativité. Astruc p190 (& p145, p355). RMN particulière

3°) Catalyse

Montrer juste les différents DO d'un cycle (Waker, hydrogénation...)

Ccl

Richesse de la chimie organométallique. Etude plus poussée dans la prochaine leçon. En bio : hémoglobine s'est servi du fer pendant 50 minutes. En labo ou industrie : catalyseurs

LG15 – Aspects cinétiques de l'oxydoréduction en solution aqueuse.(L)

Biblio : Girault / Rochaix / Trémillon / Sadki / Bard
Pré-requis : thermodynamique de l'oxydoréduction / loi de Fick / cinétique chimique

Intro

On a vu E-pH : prédiction si une réaction électrochimique se fait ou pas. Mais en labo, on a utilisé des solutions aqueuses de $KMnO_4$: cinétique. Etude de cinétique pour systèmes hors équilibre

I°) Courbes i-E

1°) Vitesse de réaction

$v_c=-j_c/nF$, $v_a=-j_a/nF$, $v=v_c-v_a=j/nF$

2°) Montage expérimental

Montage à 3 électrodes ; explications, raisons. Si $E>E_{eq}$, on déplace l'équilibre dans le sens de l'oxydation, circulation de charge, courant anodique. Cas $E<E_{eq}$. Surtension

3°) Mécanisme

Schéma avec diffusion, convection, migration et transfert de charge : 4 étapes élémentaires. Régime pur si l'une des vitesses est plus lente que toutes les autres. On verra transfert de charge pur et transfert de masse pur

4°) Allure des courbes

Différents cas limites : réaction rapide dans les 2 sens (système rapide), réaction lente dans les 2 sens (système lent), rapide dans un sens et lent dans l'autre (surtension anodique ou cathodique). Schéma de H^+ sur différents métaux. Réversible/irréversible et lien avec les régimes
Pour la suite : régime stationnaire, grand volume, électrode plane   front du solvant

II°) Cinétique électrochimique

1°) Constantes de vitesse

Détail dans le sens oxydation et réduction

2°) Calcul de l'énergie d'activation

Détail du chemin réactionnel avec précision des écarts énergétiques. Asymétrie. Valeurs des coeff.

3°) Equation de Butler-Volmer

Démonstration en discutant les différents cas et termes de l'équation sur un graphe i-E. Discussion des couples rapides/lents, nature de l'électrode (surtension)

III°) Systèmes purs

1°) Transfert pur

Tafel : représentations, informations obtenues, conditions d'applications. Résistance de transfert, pente, détermination de α

2°) Diffusion pure

Courant limite de diffusion, loi de Levich, électrode tournante, potentiel de demi-vague. Profil des concentrations au voisinage de l'électrode, couche de diffusion

Ccl

Plus de choses en TP. Importance en industrie (couplage galvanique, anode sacrificielle)

Commentaires

Avoir en tête théorie de Marcus pour les questions et méthodes électrochimiques non stationnaires

LG16 – Loi de Raoult ; loi de Henry. Détermination des coefficients d'activité. (L)

Biblio : Brenon-Audat / Atkins / Tout-en-un PC-PC* / Gibert, Reid pour détermination de γ
Pré-requis : équilibre thermo / potentiel chimique d'un gaz / mélanges réels et idéaux

Intro   Brenon-Audat

En thermochimie, on regarde équilibres et évolution entre équilibres : on peut regarder réaction chimique, changement de phase... Ici on regarde μ en phase liquide, mais il n'y a pas d'équation d'état pour un liquide. Rappel : μ en phase gaz (GP pur, mélange idéal de GP, mélange de gaz réels) ; notation utilisées (P_i^*<=>P_i^s). On ne s'intéresse pas aux solutions électrolytiques (mais être prêt pour les questions). Etudes de solutions (et pas de mélanges).

I°) Equilibres binaires isothermes liquide-vapeur

1°) Résultats expérimentaux   Brenon-Audat

2 types de diagrammes ; l'un des deux se retrouve surtout si les composés se ressemblent

2°) Loi de Raoult   Brenon-Audat / Atkins

Mise en évidence, énoncé, interprétation démonstrative

3°) Loi de Henry

Idem

4°) Lien loi de Raoult/loi de Henry

Démonstration du fait que quand 1 suit la loi de Raoult, 2 suit la loi de Henry

5°) Mélanges idéaux

Démonstration du fait que mélange idéal <=> tous les constituants suivent la loi de Raoult. Rappel : mélange idéal : $\mu_i(T,P,x_i) = \mu_i^*(T,P) + RT.\ln(x_i)$; $\mu_i^*(T,P)$ = potentiel chimique de i pur

II°) Mélanges réels

1°) Activité et coefficients d'activité Atkins

Rappels : dans la loi d'action des masses, on a vu la notion d'activité, de coefficient d'activité. On les ré-utilise pour justifier de l'écart à l'idéalité. Expression des μ ; dépend de la référence. Ecriture en faisant apparaître g ; exemples

2°) Détermination de coefficients d'activité

a) détermination graphique
b) application de la relation de Gibbs-Duheim
c) propriétés colligatives (cryométrie, ebulliométrie)
d) tonométrie

Ccl

Transparent récapitulatif

Commentaires

Mettre vraies valeurs autant que possible. Mélange idéal : interactions sont toutes les mêmes ; mélange parfait : pas d'interaction

LG17 – Application du second principe de la thermodynamique à l'étude de l'évolution d'un système chimique ; critères d'équilibre. (L)

Biblio : Brenon-Audat / Tout-en-un PC-PC* / HPrépa PC-PC* / Atkins
Pré-requis : 1er et 2nd principe / potentiel chimique / grandeurs standards

Intro

Définition d'un système chimique. 1er principe = conservation.

I°) Second principe et évolution d'un système chimique

1°) Second principe

Principe d'évolution. Enoncé.

2°) Lien avec l'enthalipe libre de réaction Brenon-Audat / Tout-en-un

$\sum \upsilon_i A_i=0$; avancement ; dG ; $\Delta_r G$; $\Delta_r G.d\zeta=-T.\delta_i S$; affinité et intérêt (valable pour tt X,Y imposés)

3°) Evolution spontanée du système

Spontanée=>irréversible
a) condition d'évolution spontanée
b) réactions simultanées (permet de faire des réactions non thermodynamiquement favorisées)

II°) Equilibre d'un système chimique

1°) Conditions d'équilibre Brenon-Audat

dG=0 (car potentiel thermo) ; à T,P cst : $\Delta_r G.d\zeta$; diagramme $G=f(\zeta)$: $\Delta_r G$=pente de la courbe

2°) Loi de Guldberg et Waage

Ecriture, discussion. Définition de K° pa $\Delta_r G°$

3°) Influence de la température

Loi de Van't Hoff

4°) Bilan : évolution jusqu'à l'équilibre

Diagramme si équilibre déplacé dans un sens ou dans l'autre

Ccl

Cinétique. Déplacements

LG18 – Lois de déplacement des équilibres ; influence de T, de P, de l'introduction d'un constituant actif et d'un constituant inactif. (PC2)

Biblio : Brénon-Audat / Tout-en-un PC-PC* / HPrépa PC-PC* / Perrin
Pré-requis : thermochimie / courbes G(ζ) / variance / affinité / relation de Van't Hoff

Intro

En synthèse industriel, on joue sur critères cinétiques et déplacements d'équilibre. Info sur synthèse de NH_3. Perturbation depuis un équilibre en changeant un paramètre. Gaz seront parfaits, solutions idéales

I°) Perturbation d'un état d'équilibre

1°) Variance, déplacement et rupture d'équilibre Brenon-Audat

Rappels sur la variance. Définition de rupture et déplacement

2°) Evolution de systèmes perturbés

a) critère d'évolution : $A d\zeta > 0$; préciser les conventions pour réactifs/produits/flèches
b) perturbation infinitésimale d'un état d'équilibre : schéma du Brenon-Audat
c) expression de l'affinité : démonstration de l'expression générale : beaucoup y revenir

3°) Principe de Le Chatelier

Enoncé

II°) Etudes de systèmes fermés

1°) Influence de T

$\Delta rH°.dT.d\zeta > 0$; accord avec loi expérimentale de Van't Hoff

2°) Influence de P

III°) Evolution de systèmes ouverts

1°) Ajout d'un constituant inactif en phase gaz

T,V constant : pas d'effet ; T,P constant : revient à diminuer la pression

2°) Ajout d'un constituant inactif en phase condensée

Phase pure / soluté inactif / dilution par un solvant

3°) Ajout d'un constituant actif en phase gaz

T,V constant : évolution vers la consommation de ce qui a été ajouté ; T,P constant : pas de conclusion générale (le traiter en TD)

4°) Ajout d'un constituant actif en phase condensée

Ccl

Compromis cinétique/themo. Ex de NH_3

Commentaires

Leçon longue, faire au début calcul de variance et d'affinité puis les mettre sur transparents.
Se renseigner sur le programme Chimie Géné (www.inovasys.com) : donne le rendement thermodynamique qu'on va essayer de retrouver sans trop de calculs.

LG19 – Définition du potentiel chimique ; expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques, relation de Gibbs-Duhem ; variation du potentiel chimique avec la pression et la température. (PC2)

Biblio : Brenon-Audat / Tout-en-un PC-PC* / HPrépa PC-PC*
Pré-requis : 1er et 2nd principes

Intro

I°) Grandeurs molaires partielles

1°) Rappels mathématiques

Différentielle d'une fonction de plusieurs variables, identité d'Euler, égalité de Schwartz

2°) Volume molaire partielle Atkins

Exemple eau/ethanol ; définition

3°) Enthalpie libre molaire partielle

Ecriture de dG : on y fait apparaître $\partial G/\partial n_i)_{T,P,nj}$. Expression de $\partial G/\partial P$ et $\partial G/\partial T$. Notion de variables canoniques

II°) Le potentiel chimique

1°) Définitions

Définition à partir de G puis F, H, U

2°) Retour sur l'expression de G

Expression de dG puis $G=\sum n_i \mu_i$ par définition ; Gibbs-Duhem

3°) Variation du potentiel chimique

Variation avec T et avec P

4°) Exemple de l'expression du potentiel chimique d'un composé pur

Exemple du GP pur

5°) (Bonus) Equilibre d'un corps pur sous 2 phases

Expression du potentiel chimique en phase condensée

Ccl

Notion essentielle en chimie ; gouverne toutes les réactions. Par la suite, d'autres expressions du potentiel et utilisation pour déplacer des équilibres

LG20 – Equilibres liquide-vapeur, étude isobare et étude isotherme, miscibilité totale ou nulle à l'état liquide. (PC2)

Biblio : Tout-en-un PC-PC* / HPrépa PC-PC* / Brenon-Audat
Pré-requis : loi de Raoult, loi de Henry / variance / potentiel chimique

Intro
Cadre et raisons de l'étude

I°) Miscibilité totale à l'état liquide

1°) Diagramme isotherme

a) obtention : courbes d'analyse de pression, variance sur chaque portion de droite
b) étude théorique des courbes : nom, signification, équations

2°) Diagramme isobare

Idem

3°) Formes des diagrammes

A 1 ou 2 fuseaux

4°) Exploitation des diagrammes

Distillation simple, fractionnée, azéotrope : dispositifs, interprétations, exemples

II°) Miscibilité nulle à l'état liquide

1°) Obtention du diagramme isobare

Courbes d'analyses thermique

2°) Etude des courbes

Nom, signification, équations ; hétéroazéotropes : propriétés

3°) Exploitation des diagrammes

Hydrodistillation, entraînement à la vapeur d'eau, Dean-Stark : dispositifs, interprétations, exemples

Ccl

Commentaires

Ne pas faire diagrammes avec A/B mais avec exemples concrets. Prendre une verticale, descendre, et expliquer ce qui se passe dans les différents domaines et en rapprochant des analyses thermiques. Connaître le théorème de Gibbs-Konovalov (Bottin-Mallet ou Tec & Doc). Parler de la distillation du pétrole. Faire un tracé de diagramme à partir des courbes d'analyse (pour illustrer)

LG21 – Equilibres solide-liquide ; étude isobare, miscibilité totale à l'état liquide, totale ou nulle à l'état solide ; notion de composé défini ; théorème des moments chimiques. (PC2)

Biblio : Tout-en-un PC-PC* / HPrépa PC-PC* / Brenon-Audat / JCE1990 p156
Pré-requis : loi de Raoult, loi de Henry / variance / potentiel chimique

Intro

Cadre et raisons de l'étude. Suite de la leçon précédente. On se limite à isobare

I°) Miscibilité totale à l'état solide et à l'état liquide

1°) Obtention des diagrammes

Courbes d'analyses thermiques, interprétation

2°) Présentation des diagrammes

a) différentes formes
b) équations des courbes

3°) Utilisation des diagrammes

a) théorème de l'horizontale
b) théorème des moments chimiques

II°) Miscibilité nulle à l'état solide et totale à l'état liquide

1°) Miscibilité nulle à l'état solide

a) existence
b) conséquences sur les courbes d'analyse thermique

2°) Présentation des diagrammes

a) notion d'eutectique : JCE1990 p156
b) signification et équations des courbes

3°) Composés définis

Ccl

LG22 – Construction et utilisation de diagrammes d'Ellingham : application au grillage et à la pyrométallurgie. (PC2)

Biblio : Bernard & Busnot / HPrépa PC-PC* / Tout-en-un PC-PC* / HPrépa, C*himie des matériaux inorganiques* / Benard, *Métallurgie générale*
Pré-requis : thermodynamique / oxydoréduction

Intro

I°) Construction des diagrammes d'Ellingham

1°) Convention, approximations d'Ellingham

a) convention : $xM + y/2\ O_2 = M_xO_y$ avec y/2=1
b) approximations d'Ellingham : énoncé, illustration numérique

2°) Tracé du diagramme d'Ellingham de ZnO

ZnO se décompose avant de fondre ; explication pédestre de comment obtenir les équations. Tracé en live sur transparent. Signe de la pente, changement d'état physique (rupture de pente, continuité de la courbe)

II°) Utilisation des diagrammes

1°) Interprétation

$\Delta_rG=RT.\ln(P_{O2eq}/P_{O2})$: courbe représente système à l'équilibre ; selon la valeur de P_{O2eq} par rapport à P_{O2}, rupture d'équilibre dans un sens ou l'autre. Corrosion

2°) Principe d'utilisation

a) équilibre de Boudouard : tracé des droites pour C ; à changement d'état, rupture de pente et continuité de la courbe. Les 3 se coupent en 1 point car l'une est une CL des 2 autres
b) réduction de Zn : superposition des diagrammes

3°) Extension

Chlorures et sulfures

III°) Pyrométallurgie

1°) Position du problème

But : $M^{n+} + ne^- = M$. Considération cinétique, chimique, économique, de sécurité (H_2 explosif). Meilleur réducteur

2°) Utilisation d'halogénures ou des sulfures métalliques

Pour chlorures : Ti, Zr, Hf. Pour fluorures : U. Pour sulfures : Hg et Pb ou passage à oxyde (Zn...)

3°) Obtention du zinc par voie sèche

Description

Ccl

Il existe d'autres méthodes comme hydrométallurgie (90% de la production de zinc) : par électrolyse : critère cinétique plus que thermodynamique

Commentaires

Si on veut superposer des diagrammes d'oxydes, de sulfures, de chlorures, etc... il faut avoir même DO : 1 mole de $O_2 \leftrightarrow$ 2 moles de Cl_2

LG23 – L'eau solvant : solvatation, ionisation. (L)

Biblio : Huheey / Mesplède, *Précis de chimie* / Bottin-Mallet / HPrépa PCSI / Tout-en-un PCSI / Gerschel / Didier, *Chimie générale* / Zundaihl / Delcourt / Bernard, *Chimie minérale*
Pré-requis : VSEPR, Lewis, acide-base, conductivité / grandeurs standard de réaction / forces intermoléculaires

Intro

Terre = planète bleue. Notre corps est composé majoritairement d'eau ; l'eau permet et influence la vie (fait pousser aliments, refroidit moteurs). Solvant (permet de mettre en contact les molécules), solution. Quand on met une sucrette dans le café, il devient sucré : le solide a disparu mais la molécule est encore présente. On s'intéressera surtout aux composés ioniques

I°) Propriétés de l'eau

1°) Géométrie et conséquences Mesplède / Bottin-Mallet

Description des atomes, VSEPR, longueurs de liaisons, angle, polarisation des liaisons. Valeur de μ

2°) Propriétés chimiques

H acide : solvant protique ; doublet non liant : base de Lewis et de Brönsted ; possibilité de LH

3°) Propriétés physiques Mesplède

$T_{ebullition}$ / T_{fusion} / ε_r ; l'eau liquide à TA (faire un graphe, mieux qu'un tableau), glace flotte (du aux LH, plus importante que VdW, moins que covalentes) ; fort ε_r => $F_{électrostatique}$ plus faible : dissociant

II°) Ionisation, dissociation, immersion

1°) Ionisation

L'eau ionise que les ions : création de paires d'ions : HCl → $(H^+,Cl^-)_{aq}$, distance reste la même

2°) Dissociation

Séparation de la paire d'ions précédente en H^+ et en Cl^- : effet de μ_{eau} et de ε_r (valeur de la force électrostatique) ; comparaison de l'énergie nécessaire avec RT : simple agitation suffit à les séparer alors que T_F(NaCl)=800°C (ions y existent déjà, pas besoin d'étape d'ionisation)

3°) Immersion (ou solvatation : s'appelle hydratation pour l'eau)

$H^+_{gaz} \rightarrow H^+_{aqueux}$: reliable à ça (travail pour passer de la phase gaz à l'eau : $\alpha(1-1/\varepsilon_r)$)

III°) Etude de la solvatation

1°) Cations, anions Bottin-Mallet

Plus l'ion est chargé plus il sera entouré, plus il est gros aussi (tableau d'enthalpie d'hydratation en fonction de la taille et de la charge) ; prendre en compte répulsion entre molécules d'eau. Création de liaison d'origine électrostatique, favorisé par grand m car $E_{electrostatique}= -\mu.E$. Anion/cation selon direction de μ.

2°) Espèces non ioniques Bottin-Mallet

Processus se limite à la solvatation : que LH ou VdW

IV°) Conséquences

1°) Aspect thermodynamique; solubilité Huheey p313

$\Delta_rG_{dissolution}=\Delta_rH-T\Delta_rS$; pour S, $\Delta_rS_{solvant}<0$, $\Delta_rS_{soluté}>0$: différence petits ions/gros ions ; pour H, cycle de Born-Haber. Prévision de la solubilité : si ions de rayons trés différent, bonne solvatation ; si $\Delta_rH_{dissolution}\approx 0$, bonne solvatation des gros ions (NaCl), mauvaise pour les petits (LiF)

2°) Acido-basicité

Couples de l'eau ; valeur du α ; effet nivelant. Acide (ou base) fort/faible/indifférent

3°) Conductivité

Capacité à conduire le courant : l'eau le peut-elle ? Oui par l'autoprotolyse (faire expérience avec

générateur et ampoule). Hypothèse d'Arrhénius. Electrolyte fort/faible, loi de dilution d'Ostwald

4°) Mobilité des ions

$\mu \alpha 1/r_{solvant}$: listes pour cations solvatés et non solvatés, idem pour anions

Ccl

Eau dissout les acides dans l'atmosphère mais ne dissout pas tout comme dans le savon ; partie hydrophyle et hydrophobe. Acétone infiniment soluble dans l'eau. Il existe d'autres paramètres comme la température ou l'agitation : si on met du sel dans l'eau, ne se dissout pas tout seul. L'eau peut gêner certains enzymes

Commentaires

Bien faire la différence entre propriétés microscopique et macroscopique ; pour montrer que l'eau possède un μ, baton chargé et filet d'eau : est toujours attiré (forces attractives plus fortes que les répulsives) ; eau est structuré à courte échelle (faire l'expérience)

Le moment dipolaire n'est pas la somme des moments dipolaires des liaisons : les doublets en sont une composante importante. Pour les solvants, l'eau n'est dépassé en ε_r que par HCN (119 à 291K), HF (84 à 273K), H_2SO_4 (101) (Bernard & Busnod). Permittivité peut être vu soit par rapport des capacités d'un condensateur contenant du vide ou un diélectrique (montre le caractère macroscopique de la grandeur), soit par la force électrostatique (en fait pour des charges distantes de quelques nm, la valeur à prendre pour la permittivité ne devrait pas être la valeur macroscopique)

LG24 – Principe et applications de l'extraction liquide-liquide. Coefficient de partage. (L)

Biblio : Briset, *Chimie analytique en solution* / Delcourt, *Equilibres en solution aqueuses et non aqueuses* / Skoog / Leprince, *Procédés de pétrochimie* / Blanchard / Chavanne / Techniques de l'ingénieur, fascicule J2 760 / Tremillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution, Tome 1*
Pré-requis : chimie des solutions / thermodynamique

Intro

Vient de ex-tractum, tirer vers l'extérieur. Les chinois l'utilisaient pour extraction de substances des plantes

I°) Principe de l'extraction liquide-liquide

1°) Définition

Schéma de principe, schéma d'une ampoule. Limitation aux solutions aqueuses et solvants orga

2°) Les solvants

Polaire/apolaire, protique/aprotique (exemples). Efficacité dépend du bon choix du solvant. Critères de base : non miscible, différence de densité, doit solubiliser le soluté, peu toxique, pas cher, volatil. Comparaisons, avantages, inconvénients de plusieurs. Miscibilité des solvants au niveau microscopique

3°) Coefficient de partage et rendement

Coefficient de partage, taux de distribution ; exemple du phénol. Extraction simple, multiple (courbe du Skoog). Rendement. Application à l'extraction de l'iode

4°) Mise en oeuvre expérimentale

Ampoule à décanter (laboratoire), extraction en continue selon le solvant +/- dense (industrie)

II°) Applications

1°) Extraction dépendant du pH : extraction par la dithizone

Courbe de R selon pH. Utilisation en chimie analytique

2°) Extraction avec complexation et dépendant du pH : séparation de cations

Cu^{2+} et Zn^{2+} avec HD_2

3°) Extraction des composés aromatiques présents dans le pétrole

Sont toxiques donc nécessité de les virer : schéma DMSO, butane

Ccl

Il existe aussi des séparations liquide/solide : chromatographie.

Commentaires

Pour extraction simple : $R = n_{0,orga}/n_{0,eau} = 1-1/[1+K_D.V_{org}/V_{eau}]$; pour extraction multiple $R = \sum n_{i,orga}/n_{0,eau} = 1-1/[1+K_D.V_{org}/V_{eau}]^n$
Connaître méthode Purex en chimie nucléaire. Relargage. Extraction à contre-courant en industrie

LG25 – Equilibre entre un solide et ses constituants en solution. Solubilité. (L)

Biblio : Atkins / Prausnitz / Prigogine & Defay / Huheey / Hprépa PCSI2 / Zuindahl / Hill & Petrucci / PUF Chimie / Tec & Doc Chimie PCSI / *Les équilibres en solution* (Masson) / Gaboriaud
Pré-requis : potentiel chimique / cycles de Born-Haber / réaction A-B, complexation, redox / l'eau solvant

Intro

On a vu précédemment solvatation, dissociation (en passant éventuellement par les paires d'ions). Mais un solide n'est pas soluble indéfiniment dans l'eau.

I°) Thermodynamique de la solubilisation

1°) Solubilité dans le cas idéal — Prausnitz p415

Démo du Atkins, indifférence au solvant et au soluté

2°) Influence des paramètres — Prigogine & Defay p357

Discussion

3°) Cycle de Born-Haber de la solubilité — Huheey p313

Que composés ioniques ici. Cycle. Cas de composés ioniques non soluble

II°) Composés ioniques dans l'eau pure

1°) Solution saturée

a) équilibre hétérogène : effet de surface, dissociation des paires d'ions : équilibre dynamique
b) solubilité : définition
c) produit de solubilité : définition (ne pas prendre NaCl car on n'a pas γ=1 à 330g/L) ; influence de T, loi de Van't Hoff, courbes s=f(T), calcaire [regarder le cycle], application à la recri

2°) Condition de précipitation

On étudie le quotient de réaction Q par rapport à Ks [ne pas écrire "cas Q>Ks" car interdit]. Courbe $[Ag^+]=f([Cl^-])$

3°) Solubilités relatives

Lien entre s et Ks pour AgCl, Bi_2S_3. Comparaison de AgX et Ag_2CrO_4 passe par s et pas Ks

4°) Application : réaction de dosage par précipitation

Equation, volume de début de précipitation, dernière goutte dure à repérer/première, Ag_2CrO_4

III°) Mise en solution avec réaction d'échange

1°) Effet d'ion commun

Solubilité diminue : loi de Le Chatelier

2°) Solubilité et pH

Exemple avec CH_3CO_2Ag : Ks, Ka ; on augmente s mais on ne modifie pas Ks ; ps=f(pH). Application aux hydroxydes métalliques

3°) Solubilité et oxydoréduction

Exemple de ECS

4°) Solubilité et complexation

AgCl en présence de NH_3

Ccl

Analyse qualitative (précipitation puis test). Aussi problème cinétique : il faut souvent chauffer ou agiter pour solubiliser du sel

LG26 – Thermodynamique de l'oxydoréduction en solution aqueuse : notion de potentiel électrochimique, relation de Nernst. Applications. (L)

Biblio : Besson (cours) / Rochaix (petit bleu) / Sadki / Tout-en-un PCSI / HPrépa 1, 2ème période
Pré-requis : thermodynamique de l'équilibre chimique / potentiel chimique / base d'oxydoréduction

Intro

Avant : systèmes dont l'U ne dépendait que du travail et de la chaleur : ΔU=W+Q pour une réaction chimique. Là, étude des systèmes électrochimiques, ie présentant un potentiel électrostatique

I°) Les systèmes électrochimiques

1°) Les différents systèmes Besson, Rochaix

Transfert de charges entre différentes phases ; les corps capables de permettre le transfert de charge sont : un conducteur électrique métallique [modèle de la mer d'électron] et un conducteur ionique [dans lequel ions peuvent se déplacer, le plus souvent solvant + corps dissout ionisé : on parle de solution électrolytique ; ions d'une solution sont ses porteurs de charge, peuvent subir des modifications chimiques s'ils sont traversés par un courant contrairement à un conducteur métallique] : somme des 2 = électrodes ; définition de électrode [= système diphasé constitué d'une phase solide (métal ou graphite) et d'une phase liquide (solution électrolytique), à la séparation on parle d'interface]. Cellule électrochimique = association de différentes électrodes. D'où vient la circulation d'électrons ? On considère un conducteur électronique plongeant dans une solution électrolytique (ex : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$) ; définition d'oxydant, de réducteur : possible circulation d'électrons si on ferme le circuit et si oxydation à une électrode et réduction à l'autre : 2 systèmes distincts : soit pile = cellule galvanique [schéma HPrépa 1, 2ème période sur pile Daniell : nature et circulation des porteurs de charges, électrode = demi-pile, pont salin, conventions] soit électrolyse [reçoit de l'énergie ; Sadki]. Notion de potentiel a été abordé, détaillons la

2°) Potentiel électrochimique Sarrazin, chap 1

Ddp électrostatique ϕ_A-ϕ_B entre 2 points de l'espace A et B ; $W_{AB}=q\int E.dl$; ≠ de ϕ entre 2 phases différentes est non mesurable ; potentiel de Galvani ; fem ; potentiel de jonction [retour sur pont salin : minimisation du potentiel de jonction]. Après avoir défini les systèmes, on va s'intéresser aux équilibres

II°) Equilibres électrochimiques

1°) De l'équilibre chimique à l'équilibre électrochimique Sadki

$G=\sum n_k\mu_k$, $\Delta rG=\sum \upsilon_k\mu_k$, à équilibre $\Delta rG=0$, $\mu_k=\mu_k°+RT.\ln(a_k)$; avec équation électrochimique $\upsilon_{ox}ox + ne^- = \upsilon_{red}red$ on définit par analogie : $\Delta_r \overline{G} = \sum \nu_k \overline{\mu_k}$; équations, conservation de la charge ; $\phi_M-\phi_S=-\Delta rG/nF$. Potentiel d'équilibre [celui tel que la variation d'énergie d'origine électrostatique -nFEeq compense exactement la variation d'énergie d'origine chimique ΔrG]

2°) Expression du potentiel d'électrode à l'équilibre électrochimique : loi de Nernst

Démonstration, établie empiriquement début XXè : que nous apporte cette loi ? [introduit la notion de E° et de dépendance en activité : les applications doivent illustrer ces 2 aspects]

III°) Réactions redox en solution

1°) Les différents types d'électrodes Tout-en-un PCSI

ESH a été vu : pas pratique. Electrodes de 1ère, 2ème et 3ème espèce

2°) Réactions redox Tout-en-un PCSI

a) prévision de la réactivité : ΔrG° fonction de E° ; calcul de K° sur un exemple $\log(K°)=n(E_1°-E_2°)/0,06$; : nécessité d'échelle des E° : en donner une (Sadki ou Sarrazin, voir Sarrazin p51)
b) domaine de stabilité : dismutation, diagramme de Frost (Tout-en-un PCSI), possibilité de déterminer des E° inconnus, stabilisation de DO instable en changeant le milieu
c) application au dosage potentiométrique : Tout-en-un PCSI

Ccl Sarrazin p32

Cinétique intervient. On verra électrolyseur puis cinétique électrochimique ; photosynthèse

LG27 – Construction et utilisation de diagrammes potentiel-pH : application à l'hydrométallurgie (lixiviation, purification, cémentation). (PC2)

Biblio : HPrépa, Chimie des matériaux inorganiques / Tec & Doc, Chimie générale / Nallet & Fournié, Chimie des matériaux PC-PC* / Tout-en-un PC-PC* / BUP790, Une vie de zinc
Pré-requis : chimie des solutions : acide/base, définition du pH, pH de précipitation, complexation, oxydoréduction / diagramme d'Ellingham : pyrométallurgie du zinc

Intro

Prédominance selon pH (diagramme horizontale) et selon E (verticale) ont été vu. La thermodynamique nous a appris à prévoir des réactions redox. E et pH sont liés. On va tracer E=f(pH) ; définition d'un E/pH

I°) Construction

1°) Conventions

a) rappels : Nernst
b) conventions de tracé
c) conventions de frontières

2°) Diagramme de l'eau

Equations des 2 droites, interprétation (le faire au tableau calmement pour être clair)

3°) Diagramme du zinc

Recette : bilan des espèces relatives à l'élément (aux différents DO) / tableau de situation (classement des espèces considérées par DO en fonction du pH) / recherche des domaines d'existence ou de prédominance pour un DO considéré en fonction du pH / recherche des frontières pour les espèces ayant une frontière commune dans le tableau de situation. On le fait pour le zinc (sur les transparents, les faire à la même échelle, mettre juste un point et tracer les droites en live)

4°) Diagrammes d'autres éléments

Présentation des diagrammes du fer et du cuivre : truc bizarre pour le cuivre (pente + continuité)

II°) Utilisation des diagrammes, application à l'hydrométallurgie

1°) Diagramme seul

Stabilité des espèces : pour cuivre, Cu^{+} se dismute ; pour fer, Fe(III) et Fe(0) n'ont pas de frontières communes : médiamutation

2°) Superposition des diagrammes

Avec le diagramme de l'eau (désoxygénée) : nous donne stabilité ; Fe ne se corrode plus en milieu acide ; Cu est stable à tout degré avec l'eau : métal noble. Avec le diagramme de I^{-}/I_2 : nécessité d'être à pH<3

3°) L'hydrométallurgie du zinc

Définition de hydrométallurgie. Pourquoi le zinc : protection de l'acier, toiture de batiment, laiton. Zn vient de la blende (ZnS). Pyrométallurgie (10%) est coûteuse et zinc pur à 99,99% après raffinage, hydrométallurgie (90%) est moins coûteuse et zinc pur à 99,995% sans raffinage

4°) Les différentes étapes

a) grillage : $ZnS + 3/2\ O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$, on se sert de SO_2 pour H_2SO_4
b) lixiviation : mise en solution d'un métal sous forme ionique par lavage acido-basique : $ZnO + H_2SO_4 \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O$; $PbSO_4$ est filtré ; il reste Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}
c) purification : précipitation de Fe^{3+} en augmentant le pH ; il reste Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}
d) cémentation : on ajoute $Zn_{(s)}$, Cu et Cd se réduise : il ne reste que Zn^{2+}
e) électrolyse : $Zn_{(s)}$

Ccl

Cinétiques [toiture se corrode lentement]. Mn est resté, mais pas un pb. Utilisable pr d'autres métaux (voir BUP)

LG28 – Utilisation des courbes intensité-potentiel : application à la préparation du zinc par électrolyse. (PC2)

Biblio : Tec & Doc *Chimie générale* / HPrépa PC-PC* / Sarrazin / Desange PC2 / Sadki / BUP790
Pré-requis : couples redox / notions de PCSI / diagrammes de Pourbaix / cinétique de Réaction / loi de Fick

Intro

On a vu E-pH : prédiction si une réaction électrochimique se fait ou pas. Mais en labo, on a utilisé des solutions aqueuses de $KMnO_4$: cinétique

I°) Principe et utilisation des courbes i-E

1°) Vitesse de réaction

$v_c=-j_c/nF$, $v_a=-j_a/nF$, $v=v_c-v_a=j/nF$ (préciser qu'on regarde la réduction en standard)

2°) Montage expérimental

Montage à 3 électrodes ; explication du rôle de chacune, raisons. ET pourra être anode ou cathode

3°) Mécanismes

Schéma avec arrivée de matière à l'électrode, réaction, départ. Transfert de masse [migration, convection, diffusion], transfert de charge. Souvent transfert de charge limitant : irréversible. Transfert de masse limitant : irréversible. Pour transfert de masse, aborder chacun mole à mole et parler de l'additivité des intensités

4°) Allure des courbes

a) cas limites : réaction rapide dans les 2 sens (système rapide), réaction lente dans les 2 sens (système lent), rapide dans un sens et lent dans l'autre (surtension anodique ou cathodique). H^+ sur différents métaux. Réversible/irréversible

b) surtension : si $E>E_{eq}$, on déplace l'équilibre dans le sens de l'oxydation, circulation de charge, courant anodique. Cas $E<E_{eq}$. Définition de la surtension

c) palier de diffusion

d) front du solvant

II°) Préparation du zinc

1°) Intérêt du zinc

Production, utilisation. HPrépa p394 : ensemble du processus

2°) Cémentation du zinc

On ajoutant poudre de zinc, on réduit Cd, Cu, etc... [ressemble à pile mais on ne récupère pas le courant]

3°) Electrolyse du zinc

a) choix des électrodes : faible surtension sur Pt (cher), forte sur Pb (pas cher) ; cathode en Al

b) choix dex conditions : $i=i_c+i_a$ et $U_{AC}=(E_{Aeq}-E_{Eeq})+(\eta_A-\eta_C)+rI$ (thermo+cinétique+électrique)

c) loi de Faraday : $m_{Zn}=iM_{Zn}\Delta t/2F$

Ccl

Recherche des meilleures conditions pour l'électrolyse du zinc (éviter électrolyse de l'eau, vitesse modérée pour avoir un dépôt de bonne qualité). Courbes i-E servent à pile, corrosion, etc... Protection de l'acier : 43% des 10 millions de tonnes annuelles produites

LG29 – Notion de mécanisme réactionnel en cinétique homogène. (L)

Biblio : Laidler / Scacchi, Schuffenecker / HPrépa PCSI / Bottin-Mallet / PCSI Belin
Pré-requis : définitions sur la vitesse, loi de vitesse pour A → B, Arrhenius / détermination expérimentale d'un ordre et d'une constante de vitesse / orga : S_N1-S_N2, polymérisation

Intro

Transparent de rappel sur ce qui est connu. Bilan ne traduit pas ce qui se passe au niveau microscopique ; but : faire le lien entre le microscopique et le mac

I°) Mécanismes réactionnels

1°) Notion d'acte élémentaire

a) exemple
b) définitions : principe de moindre structure ; molécularité ; loi de Van't Hoff

2°) Intermédiaire réactionnel

Définitions (état de transition, intermédiaire réactionnel), exemples

3°) Mécanismes réactionnels

Exemples, utilités de les connaître

4°) Aspect énergétique

Rappel Arrhenius, énergie potentielle, coordonnée de réaction (Scacchi p143)

II°) Réactions complexes

1°) Familles de réaction

Réaction par stade, réaction en chaîne (définition d'initiation, propagation, rupture) ; exemples

2°) Outils

a) calculatoires : AEQS, ECD
b) experimentaux : marquage isotopique, étude spectroscopique, photochimie

3°) Exemples

a) étude de A → B → C (par stade) : étude analytique, confrontation à expérience [trouver exemple concret]
b) polymérisation (en chaîne)
c) étude des substitutions nucléophiles : selon l'ordre par rapport au réactif, S_N1 ou S_N2 ; confronter théorie à expérience
d) réaction avec un équilibre : $2NO+O_2=2NO_2$ [processus élementaire d'énergie d'activation nulle et dont le facteur de fréquence décroit avec la température] ; méca postulé, v diminue si T augmente

4°) Catalyse

Définition, allure du nouveau profil d'Ep

Ccl

Nécessaire d'avoir les bons outils car étude peut être délicate. En pratique, on accumule données, on propose un mécanisme et on regarde s'il est cohérent. Nécessité de la catalyse. Une étude plus poussée de la cinétique permet d'accéder à la loi de Van't Hoff et aux constantes de vitesse. Chimie théorique donne courbes d'énergies potentielles

Commentaires

Préciser que quand on écrit $Br^{\bullet}+H_2 \Leftrightarrow HBr+H^{\bullet}$, ce n'est qu'une convention pour gagner du temps, il ne s'agit pas d'un équilibre mais d'une écriture simplifié de $Br^{\bullet}+H_2 \rightarrow HBr+H^{\bullet}$ <u>et</u> $HBr+H^{\bullet} \rightarrow Br^{\bullet}+H_2$. Avoir en tête théorie des collisions et complexe activé. Bien préciser que toute la théorie du début est en phase gaz

LG30 – Application de la théorie du complexe activé à l’étude de mécanismes réactionnels.(L)

Biblio : Atkins / Shriver-Atkins / Schuffenecker / Scacchi / Huheey / Laidler
Pré-requis : thermodynamique statistique (fonction de partition) / cinétique (Arrhénius) / acte élémentaire, surface de potentiel

Intro

But du cinéticien : étude de mécanisme. Eyring : 1930

I°) De la théorie des collisions à la théorie du complexe activé

1°) La théorie des collisions

Principe, hypothèses, résultats de la théorie des collisions

2°) Limites de la théorie des collisions

Désaccord théorie/expérience : ajout du facteur stérique qui est artificiel

3°) Hypothèses de la théorie du complexe activé Laidler

Idée : utiliser thermo et statistique. Ep=f(CR). Hypothèses

4°) Equation d'Eyring Atkins, Scacchi

Démonstration

II°) Application de la théorie du complexe activé à l'étude de mécanismes réactionnels

1°) Mécanisme mono ou bimoléculaire Scacchi

2°) Influence de la force ionique : effet cinétique de l'électrolyte Atkins, Shriver

3°) Effet isotopique Atkins, CS

4°) Substitution sur un complexe plan carré Huheey p542

Détermination de la nature d'un mécanisme (A, D, I) suivant le signe de $\Delta V^{\neq}$

Ccl

Femtochimie

LG31 – Catalyse hétérogène : caractères généraux, exemples. (L)

Biblio : Schuffenecker / Techniques de l'ingénieur J-1250-1 / HPrépa, *Chimie orga* / Shriver-Atkins / Perrin 2

Pré-requis : catalyse homogène / hydrogénation des alcènes / cinétique homogène, loi de vitesses / thermodynamique chimique

Intro

Définition d'un catalyseur : ici sera solide, et milieu sera gazeux. Utilisation en pétrochimie, chimie fine, pour rejets polluants

I°) Introduction à la catalyse hétérogène

1°) Comparaison avec la catalyse homogène Spessard

Nature du site actif, détermination du mécanisme, propriétés catalytiques, séparation des produits

2°) A propos des catalyseurs

a) nature : métaux, semi-conducteurs : redox, réservoirs à e- ; oxydes des métaux : acido-basiques ; lien avec la surface ; zéolithes

b) choix : selon activité : hydrogénation des alcynes en alcanes (Pt, Ni) ou en alcènes (Pd Lindlar), régiosélectivité, stabilité : dégradation thermique, empoisonnement, dépôt de coke

3°) Etapes catalytiques

Diffusion, adsorption, réaction, désorption, diffusion. Hyp que cinétique physique n'est pas le facteur limitant (comme en homogène) même si dans l'industrie ce n'est pas le cas

II°) Thermodynamique du phénomène d'adsorption

1°) Physisorption

Ep=f(r) : courbe avec 2 minimums

a) énergie : liaison attractive VdW, Ea nulle ; d(surface métal/ligand)=somme des rayons de VdW

b) isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir : hypothèses, taux de recouvrement, expression

2°) Chimisorption

a) énergie : Ea non nulle ; réelle réaction chimique ; certaines non inversables : empoisonnement. Différents types : associatives, coadsorption, dissociative

b) isotherme de Langmuir

III°) Cinétique chimique en catalyse

1°) Modèle

ECD = étape de transformation chimique : phénomènes d'adsorption non limitants. Limitation : pas de réaction entre une espèce en phase gaz et une espèce adsorbée

2°) Vitesse de réaction

Réaction monomoléculaire et bimoléculaire

IV°) Mise en oeuvre et applications

1°) Mise en oeuvre

Oxydes simples, solutions colloïdales, séchage, calcination. Métaux supportés sur oxydes. AFM, STM pour observer la surface

2°) Exemples

Domaine d'application : analytique (taux d'insaturation), chimie fine (stéréosélective), chimie industrielle, chimie lourde (synthèse de NH_3)

Ccl

Pot catalytique

LG32 – Catalyse par les complexes des métaux de transition : caractères généraux, exemples. (L)

Biblio : Shriver-Atkins / Astruc / Spessard / Scacchi / Weissermel / Techniques de l'ingénieur
Pré-requis : notions de base sur les complexes / théories du champ cristallin et des ligands / stéréochimie / construction d'un diagramme d'OM

Intro

Définition de catalyseur, EDT. Homogène/hétérogène. Ici que homogène. Depuis début 20è avec EDT

I°) Complexes des métaux de transition

Définition d'un complexe

1°) Structure électronique

Rappels de la théorie du champ des ligands : intéractions σ, π. Présentation du diagramme d'OM. Rationalisation de la règle des 18 e- pour les octaédriques et 16 e- pour les tétraédriques. Donation, rétrodonation

2°) Décompte formel

Formalisme de Green ; nombre d'électrons de valence ; nombre d'électrons non liants ; DO

3°) Réactivité

a) coordination-décoordination, échange de ligands
b) addition oxydante/élimination réductrice : variations de NEV, NENL, DO, C ; exemples (cis ou trans)
c) insertion/β-elimination : insertion 1-1 de CO, 1-2 des oléfines

4°) Catalyseurs

Devront avoir 2 sites de coordinations vacants ou ligands faiblement liés : souvent complexes plans carrés ; métaux nobles. Schéma général, exemples. Cause de irréversibilité

II°) Exemples de cycles catalytiques

1°) Hydrogénation des oléfines

Catalyseur de Wilkinson : cycle catalytique, décompte sur transparent des DO, etc... Améliorations ont été apporté : catalyseurs chiraux, alcènes prochiraux

2°) Hydroformylation des alcènes

Procédé Union Carbide : conditions plus douces, meilleur rendement, mais 4000 fois plus chère

3°) Dimérisation et oligomérisation des oléfines

Sur Ni ; si oléfine s'insère plus vite qu'il n'y a élimination : polymère

4°) Catalyseur enzymatique

Ex : hydroxylation d'un précurseur du cholestérol

Ccl

Non exhaustif. Complexes bimétalliques. Application en chimie organique : Heck, Suzuki, métathèse. Pour enzymatique : grand rendement mais conditions fixées

Commentaires

Parler de rendement, sélectivité

LG33 – Les éléments de transition en chimie bioinorganique. (L)

Biblio : Huheey / Lippard, Principes de biochimie minérale / OCP 25 et 46 / BUP688 p1449 et BUP658 p195 / Artero
Pré-requis : chimie inorganique / théorie du champ cristallin / notions de biologie / HSAB

Intro

Le temps de la lecture du titre : respiration : O_2 capté par l'hémoglobine ; si arrê de respirer : myoblogine ; messages nerveux : changement de flux électrique par migration de Na^+ et K^+ à travers membranes cellulaires. Humain : 3% en poids en minéraux, 0,01% de métaux. Définition de EDT ; on étudiera aussi le zinc

I°) Structures en présence dans l'organisme

1°) Les métaux de transition OCP25 p2 : traces, ultratraces

a) assimilation des métaux : problème de solubilité (Fe^{III}) et d'absorption par molécules biologiques : liaisons à ligands chélatants qui facilite le transport par membrane cellulaire. Lippard p105. Complexant doit être fort pour entrer en compétition avec H_2O mais restitution doit être facile
b) propriétés, intérêts des EDT : OA d non pleines : plusieurs DO stable (Mn) ; cation : acide de Lewis : chimie de coordination (≠ géométries et environnement électronique variable) ; potentiels redox modulables selon l'environnement : complexation abaisse $E°_{ox/red}$ (potentiel apparent)

2°) Les structures bioinorganiques

Intéractions métal/ligand régit par HSAB ; DO élevé => charge diffuse, acide de Lewis mou [Zn dans l'anhydrase carbonique] : sélectivité vis à vis des sites de coordinations. Toxicité : Hg se lie à S
a) les ligands : acides aminés [zwitterion à ces pH, plusieurs sites de coordination possibles] / peptides [cation métallique peut être complexé par plusieurs chaînes différentes] / protéines [2 types : celles qui travaillent (transport, digestion) et celles qui catalysent (enzymes) ; plusieurs sites de coordinations => structure 3D ; contraintes, moment dipolaire] / porphyrines [4 anneaux pyrolliques reliés entre eux par ponts méthyléniques, dérivés de la porphine ; nombreuses ramifications possibles ; ordre de stabilité des cations et de cinétique mais 1000 fois plus de Fe que de Co ou Cu ; taille du trou ; rôle de imidazole]
b) les complexes : les metallobiomolécules OCP25 p4
c) caractérisations : méthodes classiques (IR, Raman, RX), UV-Visible, RMN (à haut champ pour protéines), RPE ou mesures magnétiques (métaux), voltampérométrie cyclique (pour accéder aux potentiels), Mossbauer (pour le fer)

3°) Transport et stockage (Ex : le fer) Lippard p143

a) transferrine (transport) : se lie à un récepteur de la surface membranaire pour être absorbée dans les cellules : transferrine change de forme et n'est pas absorbée
b) ferritine (stockage) : expression de ferritine est régulée de manière métallo-dépendante

II°) Rôle des élements de transition en chimie bioinorganique

1°) Transport et stockage : l'O_2 Huheey p904, Lippard p286

Transferts d'atomes, hème, hémoglobine, myoglobine. Distance O_2/ligands, différence HS/BS et rayon ; Fe est amollit par la porphyrine. Coordination sans transfert électronique. Nombre d'électrons de valence des espèces dans le cycle

2°) Rôle structural : le doigt de zinc Lippard p181

Longtemps ignoré car Zn peu spectaculaire en spectroscopie. Zn^{2+} stabilise la structure protéique

3°) Rôle catalytique : le coenzyme B12 Lippard p338, Artero p200

Un des rares vrai composé organométallique : liaison Co-C est clivée homolytiquement et permet de produire des radicaux. Catalyse nombreuses réactions, beaucoup de réarrangement. Cycle corrine

4°) Transfert électronique Huheey p917

Les cuproprotéines bleues ou la respiration/la photosynthèse ou cytochromes [P450, catalyse en oxydoréduction]

Ccl

Métaux servent aussi de médicaments : cis-platine (Lippard p114). Toxicité : tout dépend de la dose. Mollusques peuvent méthyler métaux lourds et produire CH_3Hg^+ : empoisonnement au Japon

LG34 – Ammoniac liquide : étude du solvant, comparaison avec l'eau ; propriétés oxydoréductrices. (BTS chimiste)

Biblio : Huheey / Bernard [cours de chimie minérale & usuel de chimie générale et minérale] / JCE1978 p752 / Dubois Salmon, *Chimie des solvants* / Casalot / Bottin-Mallet 2 / Greenwood / (Lee, Loupy, ICO, Gershel)
Pré-requis : l'eau solvant / forces intermoléculaires / diagrammes E-pH / ammoniac gazeux et en solution aqueuse

Intro

NH_3 matière premiières pour engrais (85% de la production mondiale sert pour les engrais). 1000 à 1500t produites chaque jour dans le monde. Synthèse de HN_3 par procédé Haber

I°) L'ammoniac solvant

1°) Structure

VSEPR, paramètres (d, θ) pour eau H_2O et NH_3 : pour l'eau, 2 doublets non liants ; électronégativité, polarisation de la liaison, moment dipolaire

2°) Propriétés physiques

Teb=f(nbre quantique principal) (pour colonne de O et colonne de N) ; présence de LH. Plage du domaine liquide. Tableau de comparaison ρ, μ, ε_r, polarisabilité, conductivité

3°) Dissolution

Solvatation, ionisation (μ), dissociation (ε_r). Pour composés ioniques, $F_{Coulomb}$ diminue si ε_r augmente, valable si les ions ont des tailles semblables. Comparaison de la solubilité de NaCl, KCl, NaNO3 (JCE). Pour composés moléculaires, LH : apolaire/peu polaire ou polaire ; benzène et styrène : insoluble dans H_2O mais le sont dans NH_3. Ether plus soluble dans NH_3 car ε_r

II°) Propriétés acido-basiques

1°) Construction d'une échelle de pH

$Ke=10^{-14}$ pour eau et $K_N=10^{-32}$ pour ammoniac. Définition du pH et du Ka dans l'ammoniac

2°) Couple acide/base dans l'ammoniac

Dans eau, pKa<0, pKa>14 ; pas une simple translatation des échelles, mais l'ordre est conservé. Des acides faibles ds l'eau peuvent devenir forts, bases fortes dans l'eau peuvent devenir faible [EtOH,PhNH2]

3°) Conductivité

Mécanisme de Grotthius pas valable dans l'ammoniac

III°) Propriétés oxydo-réductrices

1°) Couples mis en jeu

$E°(NH_3/H_2)=0V$, $E°(N_2/NH_3)=0,04V$: NH_3 plus réducteur que l'eau. Equations redox et E en fonction du pH_{NH3} ; diagramme E-pH : faible zone de stabilité thermodynamique, large zone de stabilité cinétique (dû aux surtensions). Na stable dans l'ammoniac et instable dans l'eau

2°) Solutions de métaux alcalins

Solubilité de Li, Na et K en g/kg de NH_3. Na dans NH_3 : solution devient bleue : absorption max à 1500nm : représente la cage de l'e- [transition comme puits en MQ]. Propriétés conductrices, paramagnétiques, trés réductrices. $M+NH_3 \rightarrow M^++NH_2^-+1/2.H_2$: $t_{1/2,NH3}$=quelques jours, $t_{1/2,eau}=10^{-4}$s

3°) Applications

a) en chimie générale : propriétés réductrices pour faire des métaux aux DO<0
b) en chimie orga : réduction des alcynes : donne l'alcène E, hydrogénation donne le Z

Ccl

Propriétés changent, échelle de pH, applications non courantes, engrais (nitrate d'ammonium), liquide frigorifique pour remplacer le fréon car pouvoir calorifique élevé, mais T basse : réacteur fermé, stockage dans cuves en acier, pas de solution de métaux alcalins commerciales

LG35 – Etude cinétique des transformations chimiques se déroulant dans les réacteurs idéaux, en régime permanent: réacteur parfaitement agité continu et réacteur à écoulement piston. Comparaison, applications. (L)

Biblio : Scacchi / Technique de l'ingénieur JB5-J4010-14 / Perrin / Coulson, *Chemical engineering p40-52* / OCP21 / Technologie professionnelle et génie chimique, bac F6 / Lieto, *Le génie chimique à l'usage des chimistes p405*
Pré-requis : cinétique en réacteur fermé parfaitement agité

Intro

Définition du génie chimique [étude de la mise en oeuvre des transformations chimiques], d'un réacteur [portion de l'espace où a lieu une réaction chimique (bescher, atmosphère, estomac)]. Pourquoi s'y intéresser [au coeur du procédé, optimisation de rendement]. Schéma

I°) Classification des réacteurs

1°) Circulation du mélange réactionnel

Réacteurs fermé, semi-fermé, ouvert. Exemples. Débit molaire. Régimes transitoire et permanent

2°) Degré de mélange

2 cas limites : parfaitement agité [<=> homogène en composition, P, T ; étude du volume du réacteur], piston [<=> composition varie continuement, dépend des variables d'espace ; étude d'une tranche de fluid, hyp : pas d'échanges de matière entre les tranches]. Cas de T

II°) Bilans de matière

1°) Principe générale

Système d'étude={volume+constituant}. Bilan de conservation de la matière écrit de manière non formel : [débit entrant]+[débit production]=[débit sortant]+[accumulation]

2°) Grandeurs caractéristiques

Changement de définition de v [avec l'ancienne, régime permanent => dni/dt=0]. Débit. Temps de passage

3°) Réacteur ouvert, régime permanent

Bilans en mol, en débit molaire, en débit volumique. Equations avec débit, vitesse de réaction. Stoechiométrie de la réaction, avancement

III°) Réacteur parfaitement agité

[faire les calculs complétement ici]

1°) Description

Définition, caractéristiques. Temps de passage

2°) Vitesse de réaction

Pour une réaction unique ou pour plusieurs. Hydrogénation du benzène. Taux de conversion

3°) Exemple

$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$. Lien entre τ et taux de conversion

IV°) Réacteur à écoulement piston

[passer plus vite ici]

1°) Description

Définition. Equivaut à réacteurs parfaitement agités en série

2°) Vitesse de réaction

Synthèse de l'ammoniac. Taux de conversion. Problème de l'ingénieur : volume de réacteur nécessaire pour obtenir un avancement donné

3°) Comparaison

Dimensionnement d'un réacteur, $\neq \tau$ pour un méme taux de conversion. Si ordre>0, piston tjs mieux. Expliquer pourquoi on utilise parfois le parfaitement agité. Parler des réacteurs fermés

Ccl

Sert pour trouver une vitesse initiale. Différents avantages. Pot catalytique. Restent des modèles : diffusion et convection invalident l'écoulement piston, cependant modèles sont efficaces